

**Light-sensitive resin composition and metal image-forming material using the same**

Patent Number:    ☐ US4139391  
Publication date:   1979-02-13  
Inventor(s):       IKEDA TOMOAKI; MISU HIROSHI; AOTANI YOSHIMASA; SHINOZAKI  
                      FUMIAKI  
Applicant(s):       FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent:   ☐ JP52099810  
Application Number: US19770767865 19770211  
Priority Number(s):  JP19760016302 19760216  
IPC Classification:  G03C1/68  
EC Classification:   G03F1/08, G03F7/033  
Equivalents:       ☐ DE2706633, ☐ GB1573568, JP1265042C, JP59044615B

**Abstract**

A light-sensitive resin composition containing (a) at least one ethylenically unsaturated compound having at least two terminal ethylenically unsaturated groups, which is capable of forming a polymer through photo-addition polymerization, and which has a boiling point of about 100 DEG C. or higher at atmospheric pressure, (b) an addition polymerization initiator activatable by irradiation with actinic radiation, and (c) an organic high polymer binder having water-solubilizing groups in the side chains thereof, wherein the improvement comprises the binder being a copolymer containing (A) a repeating unit derived from at least one compound selected from the group consisting of acrylic acid and methacrylic acid and (B) a repeating unit derived from at least one compound selected from the group consisting of benzyl acrylate, benzyl methacrylate, phenethyl acrylate, phenethyl methacrylate, 3-phenylpropyl acrylate, 3-phenylpropyl methacrylate, 4-phenylbutyl acrylate and 4-phenylbutyl methacrylate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-44615

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 1/68  
1/00  
G 03 F 1/00

識別記号

庁内整理番号

7267-2H  
7267-2H  
7447-2H

⑭ 公告 昭和59年(1984)10月31日

発明の数 2

(全10頁)

1

2

⑭ 感光性樹脂組成物及びそれを用いた金属画像形成材料

⑯ 特 願 昭51-16302

⑰ 出 願 昭51(1976) 2月16日

⑱ 公 開 昭52-99810

⑲ 昭52(1977) 8月22日

⑳ 発 明 者 池田 友昭

朝霞市大字溝沼 105 番地富士写真  
フィルム株式会社内

㉑ 発 明 者 三須 寛

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ  
ィルム株式会社内

㉒ 発 明 者 青谷 能昌

南足柄市中沼 210 番地富士写真フ  
ィルム株式会社内

㉓ 発 明 者 篠崎 文明

朝霞市大字溝沼 105 番地富士写真  
フィルム株式会社内

㉔ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼 210 番地

㉕ 代 理 人 弁理士 深沢 敏男 外 1 名

㉖ 特許請求の範囲

1 (a)少なくとも2個の末端エチレン基を有し、  
光開始性付加重合により重合体を形成し得る、大  
気圧下で100℃以上の沸点を有するエチレン系  
不飽和化合物の少なくとも1種、(b)活性電磁波照  
射により活性化し得る付加重合開始剤、及び(c)側  
鎖に水溶性の原子団を有する有機高分子重合体結  
合剤とを含有する感光性樹脂組成物において、該  
結合剤が(A)アクリル酸及びメタアクリル酸からな  
る群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導か  
れた繰り返し単位ならびに(B)ベンジルアクリレ  
ート、ベンジルメタアクリレート、フェネチルア  
クリレート、フェネチルメタアクリレート、3-フ  
エニルプロピルアクリレート及び3-フェニルプ

ロピルメタアクリレートからなる群より選ばれた  
少なくとも1種の化合物から導かれた繰り返し単位  
を含有する共重合化合物を用いることを特徴とす  
る感光性樹脂組成物。

5 2 基材に感光性樹脂組成物層が設けられており、  
該基材と該感光性樹脂組成物層の間にアルミニウ  
ムとアルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属  
とが接触して存在する金属層が存在する材料にお  
いて、電磁放射線照射によりパターン露光し、そ  
10 の後アルカリ性現像液を適用して、該感光性樹脂  
組成物層と該金属層とをパターン露光に応じて除  
去して画像を形成させる材料において、感光性樹  
脂組成物の層として、(a)少なくとも2個の末端エ  
チレン基を有し、光開始性付加重合により重合体  
15 を形成し得、大気圧下で100℃以上の沸点を有  
するエチレン系不飽和化合物の少なくとも1種、  
(b)活性電磁波照射により活性化し得る付加重合開  
始剤、及び(c)側鎖に水溶性の原子団を有する有機  
高分子重合体結合剤として(A)アクリル酸及びメタ  
20 アクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種  
の化合物から導かれた繰り返し単位ならびに(B)ベン  
ジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、  
フェネチルアクリレート、フェネチルメタアクリ  
レート、3-フェニルプロピルアクリレート及び  
3-フェニルプロピルメタアクリレートからなる  
群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれ  
た繰り返し単位を含有する共重合化合物とを含有  
する層が設けられていることを特徴とする金属画  
像形成材料。

30 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂組成物およびそれを用いた  
金属画像形成材料に関するものである。さらに詳  
しくは、少なくとも2個の末端エチレン基を有する  
不飽和化合物、光付加重合開始剤ならびにアラル  
35 キル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリル  
酸から導かれる繰り返し単位を含有するアルカリ  
水中で溶解又は膨潤しうる結合剤を含有する感光

性樹脂組成物およびそれを用いた金属画像形成材料に関するものである。

従来、網点用ラインワークに適した画像形成法としては主として超硬調乳剤であるリスフィルムが一般に用いられてきた。この種のフィルムは一般乳剤が中間調部の階調再現に重きを置いているのに対してリスフィルムでは透明部と黒化不透明部とからだけでなるような画像の形成を目的としている。したがってリスフィルムの特性の中でも画像の輪郭が明確であること、正確な画線幅が得られることが必要である。ところでリスフィルムで実際に画像をつくってみると、つぎのような理由でこれらの特性を十分に得ることはむずかしい。

第一はリスフィルムは本来、臨界光量を境として現像によつて透明部と黒化部とに明確に区分されることが望ましいが、その特性曲線によつてベース濃度から高濃度部への立上り幅をある程度もっている。これが画線の周辺部に於けるフリンジとなつて表われる。

第二はリスフィルムの現像は伝染現像によつてゐるため画像は現像時間とともに拡大成長していく。そのために現像を打ち切ることがむずかしく画線幅は変動しやすい。又、伝染現像はフリンジの生成に影響を及ぼしており、いぜんとして厳密なコントロールを困難にしている。

更に返しフィルムへの業界の要望としては作業者の確保のためにもPS版をとり払う程度の明室作業への移行が期待されており、又非銀塩感光材料を用いて、上記の問題点を解決することはかぎりある資源を有効に活用する点からも非常に望まれている。このような市場の状況を反映して最近有機物を利用したものがいくつか発売されており、その一例としてはスコット社のジアゾタイプSGポジティブフィルム、Oce社のジアゾタイプのコンタクトフィルム、大日本印刷社のフォトクロフィルムなどがある。しかしながらこれらは少なくとも2つの点に於いて欠点を有する。その一つはOD3.5以上の高濃度の画像部を形成しにくい。又他の一つは返し用フィルムとして必要な網点の減力がむずかしいという点にある。

このような目的に合う可能性を有する画像形成法としては特開昭50-139720号明細書に透明支持体上にアルミ-鉄合金の薄層を設け、その上に感光性樹脂層を設けてなる画像記録材料が

述べられている。更に特公昭50-14161、特開昭48-65928、特開昭48-65927、特開昭50-2925には支持体上に不透明となるようなテルルを始めとして、モリブデン、ポロニウム、コバルト、亜鉛、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、錫、バナジウム、ゲルマニウム、銀及び銀エマルジョンなどの金属薄層を設け下記に述べるごとき感光性樹脂層が更に塗設された画像形成材料に於いて、パターン露光後、感光性樹脂層を現像し、その後裸にされた金属層を第二の溶液によつて金属をエッチングして金属画像を形成する方法及び第一の溶液にてパターン露光後、次亜塩素酸ナトリウムを含有するアルカリ現像により該樹脂層を選択的に除去すると同時にあるいはほとんど同時に金属層をもエッチングし一浴で現像処理をおこなう画像形成法が述べられており、この方法は従来の2浴現像より作業工程の短縮という点においてすぐれている。

例えば該金属層として公害性の除去という点からアルミニウムあるいはアルミニウム-鉄合金層を用いた場合、腐蝕液としてはアルカリ性のものと酸性のものがあるが、該一浴現像腐蝕法に於いては光重合可能な感光性樹脂の中には露光後アルカリ現像が可能なものもあるため、アルカリ性の腐蝕液を用いることが有利である。更には印刷回路版製造、印刷版を光学的に製造するレプログラフィ複写材に於いてもアルカリ水現像が出来るとことは有機溶剤現像現像に比べ環境汚染の面からも更には低価格、安全性、簡単な後処理の利点を有する。それというのは使用された現像液から溶けた複写材料が酸性化及び引き続く過剰により分離できるからである。

アルカリ水溶液で現像されうる光重合型複写層は公知である。所望の特性は一般にアルカリ水性媒体中で可溶であるか又は少なくとも膨潤しうる結合剤の添加により達成される。このためには主としてカルボン酸性、無水カルボン酸性、フェノール性又はアルコール性ヒドロキシル基及び類似の水/アルカリ媒体中の溶解度を調節する原子団を有するホモポリマー又はコポリマーを使用する。しかしながらこれらアルカリ現像可能な光重合型保護被膜形成用感光性樹脂組成物は硬化したレジスト部の耐薬品性特に耐アルカリ性の点において、おとる傾向があり、従つて印刷回路版製造に際し

てはエッチング、めつき等の処理液が制限され、更に上記に述べたとき返しフィルムとして使用する金属画像形成法に於いて網点画像の減力をおこなう場合に特に不利であつた。なぜならば、現像により生じた網点画像をサイドエッチを利用して短時間に金属を腐蝕して網点を細らすためには、例えばアルカリ減力液を使用した場合には現像液より非常に強力なものを使用するためレジスト層が十分に耐アルカリ性がない場合には網点の中にピンホールが発生したり、ひどいときには網点そのものがエッチングされてなくなってしまうことがある。

更には結合剤になにを用いるかはレジスト被膜の現像性、感度、機械的強度などに大きく影響を与えるが、本発明の目的はこれらの点において改善されたレジスト被膜を形成するための感光性樹脂組成物を提供することである。

本発明は、(1)(a)少なくとも2個の末端エチレン基を有し、光開始性付加重合により重合体を形成し得、大気圧下で100℃以上の沸点を有するエチレン系不飽和化合物の少なくとも1種、(b)活性電磁波照射により活性化し得る付加重合開始剤、及び(c)側鎖に水溶性の原子団を有する有機高分子重合体結合剤とを含有する感光性樹脂組成物において、該結合剤が(A)アクリル酸及びメタアクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位ならびに(B)ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルメタアクリレート、3-フェニルプロピルアクリレート及び3-フェニルプロピルメタアクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位を含有する共重合化合物を用いる感光性樹脂組成物、ならびに(2)基材に感光性樹脂組成物層が設けられており、該基材と該感光性樹脂組成物層の間にアルミニウムとアルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属とが接触して存在する金属層が存在する材料において、電磁放射線照射によりパターン露光し、その後アルカリ性現像液を適用して、該感光性樹脂組成物層と該金属層とをパターン露光に応じて除去して画像を形成させる材料において、感光性樹脂組成物の層として前記(1)の感光性樹脂組成物の層が設けられている金属画像形成材料である。

本発明の感光性樹脂組成物を構成する成分の各々について以下に詳細に説明する。

- (a) 少なくとも2個の末端エチレン基を有し、光開始性付加重合により重合体を形成し得る大気圧下で100℃以上の沸点を有するエチレン系不飽和化合物(以下において単にモノマーという)としては、多価アルコールのアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルが適当であり、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ネオペンチルグリコール等のアクリル酸、メタアクリル酸エステルを例として挙げ得る。ビスフェノールAから変性誘導されたアクリル酸、メタアクリル酸エステル例えばビスフェノールA-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂プレポリマーとアクリル酸あるいはメタアクリル酸との反応生成物、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体あるいはその水素添加物のアクリル酸、メタアクリル酸エステル等も使用し得る。これらのエステル系とは別にメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタアクリルアミドならびにエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン等のジアミンのビスアクリルまたはビスメタアクリルアミドも有用である。またジオールモノアクリレートもしくはジオールモノメタアクリレートとジイソシアネートとの反応生成物、トリアクリルホルマールまたはトリアリルシアヌレート等も適している。これらのモノマー性化合物とは別に、側鎖にアクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基を含む線状高分子化合物、たとえばグリシジルメタアクリレートの開環共重合物、グリシジルメタアクリレートのビニル共重合物のアクリル酸、メタクリル酸付加反応物等も使用可能である。光感度の面においてペンタエリトリールテトラアクリレート及びトリメチロールプロパントリアクリレートが特に好ましいモノマーである。モノマーの使用量は感光性樹脂組成物中、20ないし70重量%好ましくは25ないし50重量%である。
- (b) 活性電磁波照射により前記モノマーの重合を開始しうる付加重合開始剤(以下において単に

光重合開始剤という)としては、モノマーと併用するのに有効な一般に公知のもので、次の化合物が含まれるが、これに限定されるものではない。具体例としては、アシロイン：ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、5  
ベンゾインブチルエーテル等のアシロイン誘導体：臭化デシル、塩化デシル、デシルアミン等；ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル及びベンゾイルシクロブタノン等のケトン：ミヒラーのケトン、ジエトキシアセトフェノン、及び10  
ハロゲン化アセト及びベンゾフェノン等の置換ベンゾフェノン：キノン及びベンゾキノン、アントラキノンとフェナントレンキノンのような多核環式キノン：クロルアントラキノン、メチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、ナフトキノン、ジクロロナフトキノン等の置換多核環式キノン：ハロゲン化脂肪族、脂環族及び芳香族炭化水素及びそれらの混合物など、但し、ハロゲンは塩素、臭素、フッ素、20  
沃素であり、例えばモノー及びポリクロロベンゼン、モノー及びポリプロモベンゼン、モノー及びポリクロロキシレン、モノー及びポリプロモキシレン、ジクロロ無水マレイン酸、1-(クロロ-2-メチル)ナフタレン、2, 4-ジメチルベンゼン塩化スルホニル、1-プロモ-3-25  
-( $m$ -フェノキシフェノキシ)ベンゼン、2-プロモエチルメチルエーテル、無水クロレンジン酸及びその対応エステル、塩化クロロメチルナフチル、クロロメチルナフタレン、プロモメチルフェナントレン、ジヨードメチルアントラセン、ヘキサクロシクロペンタジエン、ヘキサクロロベンゼン、オクタクロシクロペンテン及びそれらの混合物、ロフィン二量体、及びN-メチル-2-ベンゾイルメチレン- $\beta$ -30  
-ナフトチアゾール、N-エチル-2-(2-テノイル)メチレン- $\beta$ -ナフトチアゾールに代表される複素環化合物等がある。

光重合開始剤の含有量はモノマーに対して約0.1重量%から約10重量%まで、好ましくは約0.5%から約5%までの範囲である。

(c) 側鎖に水溶性の原子団を有する有機高分子重合体結合剤(以下においては単に結合剤という)としては、(A)アクリル酸又はメタアクリル酸から導かれた繰返し単位及び(B)ベンジルアクリ

レート、ベンジルメタアクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルメタアクリレート、3-フェニルプロピルアクリレート又は3-フェニルプロピルメタアクリレートから導かれた繰返し単位を含有する共重合化合物であり、さらに所望によつては(c)他のビニル化合物から導かれる繰返し単位を含有することもできる。(B)としてあげたもののうちで好ましいものはベンジルアクリレート及びベンジルメタアクリレートから導かれた繰返し単位である。前述の共重合化合物においては、(A)の繰返し単位が全繰返し単位数に対して平均の数量比で15%から40%まで、好ましくは25%から35%までの範囲で含有されるものである。

(c)の他のビニル化合物の例としては、スチレン又は置換されたスチレン例えばビニルトルエン、 $p$ -クロルスチレン、 $\alpha$ -クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエチルベンゼン、 $o$ -メトキシスチレン及び $m$ -ブロムスチレン、ビニルナフタリン又は置換されたビニルナフタリン、ビニルヘテロ環化合物例えばN-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルオキサゾール、ビニルシクロアルガン類例えばビニルシクロヘキサン、3, 5-ジメチルビニルシクロヘキサン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メタアクリル酸アリール、メタアクリル酸アルアルキル及び類似物等を用いることができる。これらのうちではスチレンが好ましい。

本発明に用いる結合剤はアリカリ性現像液による処理で一浴現像が可能であること、感光性組成物の感光度が高いこと、高コントラストの網点画像形成用感光材料に用いた場合に減力処理の際に良好な特性(減力処理液によつて網点部分の感光層が溶解または膨潤されない)を有すること等の現像性において良好な特性を有するものである。

本発明に用いられる感光性樹脂組成物中には、公知の種々の熱重合防止剤を含有させて、熱重合を防止することができる。熱重合防止剤の具体例としては、例えばパラメトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル若しくはアリール置換ヒドロキノン、 $t$ -ブチルカテコール、ピロガロール、塩化第1銅、フェノチアジン、クロラニール、ナ

フチルアミン、 $\beta$ -ナフトール、2,6-ジ-  
 ーブチル-p-クレゾール、ピリジン、ニトロベ  
 ンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルイジン、メ  
 チレンブルー、有機酸銅（例えば酢酸銅など）な  
 どがある。これらの熱重合防止剤は感光性樹脂組  
 成物100重量部に対して0.001～5重量部  
 の範囲で含有させることができる。

本発明に用いられる感光性樹脂組成物には、更  
 に所望により着色剤（染料及び顔料）、可塑剤、  
 樹脂、現像促進剤、強化剤及び接着性改良剤など  
 の各種添加剤を含有させることができる。着色剤  
 としては、例えば酸化チタン、カーボンブラック、  
 酸化鉄、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料など  
 の顔料や、メチレンブルー、クリスタルバイオレ  
 ット、ローダミンB、フクシン、オーラミン、ア  
 ズ系染料、アントラキノン系染料などの染料があ  
 るが、使用される着色剤が感光性ポリマー又は増  
 感剤の吸収波長の光を吸収しないものが好ましい。  
 かかる着色剤は、感光性樹脂組成物の合計量100  
 重量部に対して顔料の場合は0.1～30重量部、  
 染料の場合は0.01～10重量部、好ましくは  
 0.1～3重量部の範囲含有させることができる。  
 可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチル  
 フタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチル  
 フタレート、ジオクチルフタレート、オクチルカ  
 プリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、  
 ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレ  
 ート、ジイソデシルフタレート、ジアリールフタ  
 レートなどのフタル酸エステル類、ジメチルグリ  
 コールフタレート、エチルフタルリエチルグリコ  
 レート、メチルフタルリエチルグリコレート、ブ  
 チルフタルリブチルグリコレート、トリエチレン  
 グリコールジカプリル酸エステルなどのグリコー  
 ルエステル類、トリクレジルホスフェート、トリ  
 フェニルフオスヘートなどの磷酸エステル類、ジ  
 イソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、  
 ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオ  
 クチルアゼレート、ジブチルマレートなどの脂肪  
 族二塩基酸エステル類、クエン酸トリエチル、グ  
 リセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチ  
 ルなどがある。

可塑剤および上に詳しく述べた添加剤の他の添  
 加剤の組成物中の含有量は当業者の熟知する方法  
 により、目的に応じて適切な量を定めることがで

きるものである。

このようにして調合された感光性樹脂組成物は、  
 一般にはアセトン、メチルエチルケトン、メチル  
 イソブチルケトン、シクロヘキサノン、 $\beta$ -ヒド  
 ロキシエチルメチルエーテル（メチルセロソルブ）、  
 $\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル、メチルセ  
 ロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ヘ  
 キサメチルホスホンアミド、テトラヒドロフラン、  
 クロルベンゼン、トリエチレングリコールなどの  
 溶媒に可溶性であり、一方アルコール類や炭化水  
 素類などの溶媒には不溶性である。そこで感光性  
 樹脂組成物は上記の溶媒（単独溶媒又は2種以上  
 の有機溶媒を含む混合溶媒）から適当なものを選  
 択し、その中に溶解せしめて塗布液を調整する。

このようにして調整される感光性樹脂組成物の  
 塗布液は、従来から公知の各種の塗布技術に適用  
 されるような粘度に調整される。感光性樹脂組成  
 物の塗布液は公知のホワイラー塗布、デイツプ塗  
 布、カーテン塗布、ロール塗布、スプレー塗布、  
 エアナイフ塗布、ドクターナイフ塗布などの塗布  
 方法のうちから選択された方法によつて、金属層  
 を有する基材の金属層の上に塗布される。

金属層の上に塗布された感光性樹脂組成物は公  
 知の方法により溶媒が除去される（乾燥）。乾燥  
 工程においては通常は加温することが多い。温度  
 範囲は約20℃から約150℃までの範囲であり、  
 好ましくは約60℃から約110℃までの範囲で  
 ある。もちろん、乾燥の際の温度は溶媒の沸点に  
 関係するが、上述の温度範囲のうちで可能な限り  
 低い温度を採用することが好ましいことはいうま  
 でもない。

本発明の画像形成材料においては前述の感光性  
 組成物の層の乾燥後の厚さは0.1  $\mu$ mから10  $\mu$ m  
 までの範囲であり、好ましくは0.4  $\mu$ mから5  $\mu$ m  
 までの範囲である。感光性組成物の層はうすいほ  
 ど、えられる金属画像の解像力が良くなるが、一  
 方うすいほど層の機械的強度が弱くなり、また金  
 属層が残るべき部分における現像液の浸透が生じ  
 やすくなるので、これらの現像のつりあいから、  
 感光性組成物の層の最もうすい値が決定される。  
 感光性組成物の層が厚いほど、えられる金属画像  
 の解像力が悪くなり、現像に時間がかかり、また  
 サイドエッチ現象も現れてくる。

本発明の材料に用いられる基材は、上述の各態

様についての説明からも理解されるごとく、その上に直接あるいは間接（他の層を介して）に設けられる画像形成層としての金属層を保持するものであつて、それを用いて構成される本発明の画像形成材料の用途を考慮して各種の形態のものとすることができる。本発明の画像形成材料を必要とする多くの用途に対してはその基材は板状シート状又はフィルム状といった形態のものが好適であり、その用途によつて透明なもの、半透明なものとする事が出来る。そして基材は金属薄層を腐蝕させるエッチング液に浸されず、かつエッチング液によりその上に設けられている層が剝離したり剝離しやすくなつたりするような層に対する接着力が劣化してしまうものであつてはならない。基材の素材としては従来公知の多くのものが用いられ例えば陶磁器、無定形ガラス、結晶性ガラス、金属、合金、プラスチック及びこれらの複合材料などを挙げることが出来る。これらの素材は不透明なものや透明なものがあるが必要によつては透明なものに着色剤や不透明化剤を加えて、半透明化あるいは不透明化させることが出来る。しかしながら考えられる多くの用途の分野は、本発明の画像形成材料に金属層による画像を形成せしめ、金属層がなく基材が画面に露出している非画面線部分に光を透化せしめ、画像部分は金属層によつて光を遮断するいわゆる透過型の応用分野であり、そのような分野に用いられる画像形成材料の場合はその基材が透明であることが必要である。他方形成された画像を反射光によつて認識する応用分野に適用されるものにあつてはその基材は透明であることを要しない。

本発明の材料に設けられるアルミニウムとアルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属とが接触して存在する金属層とは具体的にはアルミニウムとアルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属とが合金状態または単に混合してひとつの金属層をなしている態様およびアルミニウムの層の上にアルミニウムよりイオン化傾向の小さい金属が不連続な（粒子状、島状あるいは網目状であることを意味する）層状をなして存在する態様とがある。これらの態様については特開昭50-139720号明細書に詳細な開示がある。

アルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属としては、例えば、マンガン、ガリウム、クロム、

鉄、コバルト、ニッケル、インジウム、鉛、錫、アンチモン、ビスフス、銅、銀、パラジウム、金などがある。これらのうちで好ましい金属は鉄であり、またアルミニウムとアルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属とが接触して存在する金属層（以下においては単に金属層という）の態様としては両者がひとつの層をなすものが好ましい。

いずれの態様においても、アルミニウムよりイオン化傾向が小さい金属のアルミニウムに対するモル化（すなわち原子数比）は約0.1%から約50%までの範囲であり、好ましくは約0.2%から約20%までの範囲である。

前述の金属層を基材の上に設ける方法としては、主に真空蒸着法による場合について述べるが、薄膜をつくる公知の方法として真空蒸着法以外にスパッタリング法、イオンプレーティング法、電着法、電気泳動法、気相折出法、スプレー法等があり、いずれの方法を用いても目的とする態様のものが得られればよいことは勿論である。

この金属層の厚さは得られる画像に必要な光学濃度によつて決まってくるが、両者はほぼ比例関係にあり、たとえば画像が線画や網点の場合は比較的高濃度が必要であつて少なくとも光学濃度で2.0以上、特に本発明の材料をPS印刷版に焼き付けを行なうためのマスクとして用いる場合には少なくとも3.0の光学濃度が必要であるので、それに相応した厚さに決めるのである。第1図にはこのような金属層の厚さと光学濃度との関係の1例として、金属層としてアルミニウム-鉄合金の真空蒸着膜の場合の実験値について図示されている。第1図に示されたグラフからは光学濃度2.0を得るには約400Åの厚さとする必要があり、また光学濃度3.0を得るには約600Åの厚さとする必要があることがわかる。この金属層の厚さと光学濃度との関係は、金属層を形成させる方法、たとえば真空蒸着の条件によつて多少異なることはあるが大体においては同様である。所望の光学濃度を得るために金属層の厚さを必要以上にすることは特に禁止されることはないが、金属層の素材の浪費や後述するとき画像形成のためのエッチングに過大な時間が要することになるので望ましいことではない。さらに過大なエッチング時間のためにレジストを劣化させることがあることを考慮すれば金属層の必要以上の厚さはむしろ避

けるべきである。このようにして、金属層の厚さは約 $300\text{Å}$ 以上であればよく、好ましくは約 $400\text{Å}$ から約 $1000\text{Å}$ までの範囲である。

本発明の金属画像形成材料の現像液はアリカリ性化合物を有する水溶液である。用いることができるアリカリ性化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化カルシウムがある。現像液については、感光性樹脂組成物の組成、感光性樹脂組成物の層の厚さ、金属層の金属の種類および組成、現像速度等の要因により適当なアリカリ強度を選ぶが、一般的には約pH10から約pH14までの範囲、好ましくは約pH10から約pH13.5までの範囲である。現像液中には次亜塩素酸アリカリ金属塩、塩素酸アリカリ金属塩、亜臭素酸アリカリ金属塩、臭素酸アリカリ金属塩、過酸素酸アリカリ金属塩などの酸化力を有するハロゲン含有酸素酸のアリカリ金属塩、オルトリン酸アリカリ金属塩、ピロリン酸アリカリ金属塩、三リン酸アリカリ金属塩などのアリカリ金属塩（アリカリ金属としては、いずれもリチウム、ナトリウム、カリウムを表わす。）などの化合物のうちから選ばれた1種又は2種以上の化合物が組合わされて含有される。酸化力を有する化合物の含有量は現像液全重量に対して約0.2重量%から約5重量%までの範囲、好ましくは約0.4重量%から約2重量%までの範囲である。酸化力を有する化合物の含有量は金属層のエッチングのされやすさに応じて適宜に定めることができる。

現像液には必要に応じて $\beta$ -ヒドロキシエチルメチルエーテル（メチルセロソルブ）、 $\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル（セロソルブアセート）、ベンジルアルコールなどの有機溶剤を、現像液の全重量に対して0.1重量%から10重量%までの範囲で含有させることができる。現像液に有機溶剤を含有させることにより望ましい腐蝕性を与える。ここでいう腐蝕性とは腐蝕に有する時間と腐蝕された部分のシャープネスを意味している。すなわち腐蝕時間が短いことは画像現像のプロセス性のよいことを意味し腐蝕部のエッジのシャープネスは良好な画質を得るための一つの具備すべき条件である。

本発明の画像形成材料をパターン露光および現像処理後に減力処理ときに用いることができる。

減力液は、基本的には上記金属画像形成材料の金属薄層腐食液として用いられる種々の組成物と同様の範囲から選ばれてよい。即ちアリカリ性溶液酸性溶液が使用されるが、網点画像がアルミニウムを主体とする金属から作られているので、酸性溶液を用いるとアルミニウム表面に安定な酸化物が形成され、或る程度以上はエッチングが進まなくなるためアリカリ性溶液の方が好ましく用いられる。アリカリ性溶液としてはpH11以上に設定された水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が好ましい。更に本発明で用いる減力液にはエッチングの際生ずる泡の発生を防ぐ物質例えば臭素酸ナトリウム、沃素酸ナトリウム等を含んでもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は金属画像形成材料、印刷回路板製造材料、感光性印刷版材料及び一般の画像再現用材料に使用することができ、また本発明の金属画像形成材料は、印刷回路板、印刷版及び金属画像の形成に使用することができるものであり、それぞれの用途においてすぐれた効果を発揮するものである。

以下において実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例 1

Al<sub>5</sub>Fe<sub>1</sub>合金の適量を真空蒸着装置内に配置されているタングステンポート中にいれ、厚さ100 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムを前述の蒸発源からの距離が約30cmとなるように真空蒸着装置内に円弧状に配置し、圧力 $5 \times 10^{-5}$  torrのもとで、モニター（スーロン社製「DTM-200」型）が600 $\text{Å}$ の層厚を指示するまで真空蒸着を行つて、アルミニウム及び鉄よりなる層を表面上に有するポリエチレンテレフタレートフィルム（以下においては金属層蒸着フィルムという。）を調製した。この金属層の上に下記の感光性組成物を乾燥後の層厚が1.5 $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで塗布し、温度100℃で2分乾燥した。

#### 感光性組成物

ベンジルメタアクリレート-メタアクリル酸共重合物（繰返し単位の比 平均73:27、メチルエチルケトン溶液30℃において $[\eta] = 0.12$ ）（結合剤） 1g  
ペンタエリトリールテトラアクリレ



ート 0.8 g  
 トリフェニルフォスフェイト 0.07 g  
 N-メチル-2-ベンゾイルメチレン- $\beta$ -ナフトチアゾール(増感剤) 0.05 g  
 ベヘン酸 0.02 g 5  
 $\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル 6 g  
 1,2-ジクロロエタン 9 g  
 次にネガマスクを通して富士写真フィルム(株)製PSライト(2KWメタルハライドランプ)から1mの距離で30秒露光し下記の現像液を用いて31℃で30秒現像処理することにより一浴で感光層の未露光部とその下の金属層とがほとんど同時にエッチングされて除去された。

## 現像液

水酸化ナトリウム 4 g 15  
 臭素酸カリウム 10 g  
 磷酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 10 g  
 アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ ) 3 g  
 水 1 l

得られた画像の光学濃度は3.0以上あり、解像力は100本/mm以上であつた。画像の膜面強度は十分にあり良好であつた。

次に得られた画像のうちの特定の部分の網点を所望のサイズに縮小するために下記の減力液に接触させ1分放置することより、サイドエッチにより50%網点のサイズを約10%から約15%までの範囲で縮小することができた。この処理の際に網点の中にピンホールは発生しなかつた。

## 減力液

水酸化ナトリウム 3 g 30  
 臭素酸カリウム 6 g  
 アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ ) 1 g  
 水 10 ml

## 参考例 1

実施例1において、感光性組成物の結合剤としてメチルメタクリレート-メタクリル酸(繰返し単位の比が平均85:15、メチルエチルケトン溶液で30℃において $[\eta]=0.12$ )を1g用いた他は実施例1と同様にして画像を得た。画像は実施例1とはほぼ同様のものであつたが、次に実施例1と同様にして減力したところ、網点の一部にピンホールが発生した。

## 実施例 2

実施例1と同様にして作成した金属層蒸着フイ

ルムの金属層の上に下記の組成の感光性組成物を乾燥後の層厚が3 $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで塗布し、温度100℃で2分乾燥した。

## 感光性組成物

ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合物(繰返し単位の比平均65:35、メチルエチルケトン溶液30℃において $[\eta]=0.11$ )(結合剤) 1 g  
 ペンタエリトリールテトラアクリレート 0.8 g

塩素化ポリエチレン(山陽国策パルプ(株)製、スーパークロン907-LTA-ES\*) 0.2 g

N-メチル-2-ベンゾイルメチレン- $\beta$ -ナフトチアゾール(増感剤) 0.05 g  
 ベヘン酸 0.02 g  
 $\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル 6 g  
 1,2-ジクロロエタン 9 g

(\*スーパークロン907-LTA-ESは40重量%トルエン溶液の25℃における粘度が約120cPであり、塩素含有率が66重量%以上の化合物である。)

次にネガマスクを通して実施例1と同様にして40秒露光し、他は実施例1と同様に処理して金属を得、さらに実施例1と同様に減力処理した。得られた結果は実施例1と同じであつた。

## 実施例 3

実施例1と同様にして作成した金属層蒸着フィルムの金属層の上に下記の組成の感光性組成物を乾燥後の層厚が3 $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで塗布し、温度100℃で2分乾燥した。

## 感光性組成物

ベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合物(繰返し単位の比平均78:22、メチルエチルケトン溶液30℃において $[\eta]=0.10$ )(結合剤) 1 g  
 ペンタエリトリールテトラアクリレート 0.8 g

トリフェニルフォスフェイト 0.07 g  
 塩素化ポリエチレン(スーパークロン907-LTA-ES) 0.02 g

N-メチル-2-ベンゾイルメチレン- $\beta$ -ナフトチアゾール(増感剤) 0.05 g  
 ベヘン酸 0.01 g

17

18

$\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル 6 g  
1, 2-ジクロロエタン 9 g

次にネガマスクを通して実施例1と同様にして  
30秒露光し、下記の現像液を用いて31℃で  
30秒現像処理することにより一浴で感光層の未  
露光部とその下の金属層とがほとんど同時にエツ  
チングされて除去された。

## 現像液

水酸化ナトリウム 4 g  
亜塩素酸ナトリウム 5 g  
炭酸ナトリウム(10水塩) 10 g  
アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ ) 3 g  
 $\beta$ -ヒドロキシエチルブチルエーテル 20 ml  
水 1 l

得られた画像の光学濃度は3.0以上あり、解像  
力は100本/m以上であつた。画像の膜面強度  
は十分にあり良好であつた。

次に得られた画像のうちの特定の部分の網点を  
所望のサイズに縮小するために下記の組成の減力  
液を用いて実施例1と同様に処理した。

## 減力液

水酸化ナトリウム 4 g  
亜塩素酸ナトリウム 3 g  
アルミン酸ナトリウム( $\text{NaAlO}_2$ ) 1 g  
水 100 ml

実施例1と同様の良好な結果が得られた。

## 実施例 4

実施例1と同様にして作成した金属層蒸着フイ  
ルムの金属層の上に下記の組成の感光性組成物を  
乾燥後の層厚が3  $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで  
塗布し、温度100℃で2分乾燥した。

## 感光性組成物

ベンジルメタアクリレート-メタアクリ  
ル酸共重合物(繰返し単位の比平均  
73:27、メチルエチルケトン溶液  
30℃において $[\eta]=0.12$ )(結合剤) 1 g  
トリメチロールプロパントリアクリレ  
ート 0.8 g  
トリフェニルフォスフェイト 0.07 g  
塩素化ポリエチレン(スーパークロン  
907-LTA-ES) 0.2 g  
N-メチル-2-ベンゾイルメチレ  
ン- $\beta$ -ナフトチアゾール(増感剤) 0.05 g  
ベヘン酸 0.02 g

$\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル 6 g  
1, 2-ジクロロエタン 9 g

次にネガマスクを通して実施例1と同様にして  
40秒露光し、他は実施例1と同様に処理して金  
属を得、さらに実施例1と同様に減力処理した。  
得られた結果は実施例1と同じであつた。

## 実施例 5

実施例1と同様にして作成した金属層蒸着フイ  
ルムの金属層の上に下記の組成の感光性組成物を  
乾燥後の層厚が3  $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで  
塗布し、温度100℃で2分乾燥した。

## 感光性組成物

ベンジルメタアクリレート-メタアクリ  
ル酸共重合物(繰返し単位の比平均  
73:27、メチルエチルケトン溶液  
30℃において $[\eta]=0.12$ )(結合剤) 1 g  
ペンタエリトリールテトラアクリレ  
ート 0.8 g  
塩素化ポリエチレン(スーパークロン  
907-LTA-ES) 0.2 g  
2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,  
5-ジ(m-メトキシフェニル)-  
イミダゾリル二量体(増感剤) 0.05 g  
ベヘン酸 0.02 g  
 $\beta$ -アセトキシエチルメチルエーテル 6 g  
1, 2-ジクロロエタン 9 g

次にネガマスクを通して実施例1と同様にして  
25秒露光し、他は実施例1と同様に処理して金  
属を得、さらに実施例1と同様に減力処理した。  
得られた結果は実施例1と同じであつた。

## 実施例 6

実施例2において、結合剤としてベンジルメタ  
アクリレート-アクリル酸共重合物(繰返し単  
位の比平均70:30、メチルエチルケトン溶液  
30℃において $[\eta]=0.11$ )を用いた他は実施  
例2と同様にして、実施例2と同様に良好な結果  
が得られた。

## 実施例 7

実施例2において、結合剤としてベンジルメタ  
アクリレート-スチレン-メタアクリル酸共重合  
物(繰返し単位の比平均60:13:27、メ  
チルエチルケトン溶液30℃において $[\eta]=$   
0.10)を用いた他は実施例2と同様にして、実  
施例2と同様に良好な結果が得られた。

## 実施例 8

3 S材アルミニウム板を2.50メツシュのアランダムにより両面をサンドブラストし、70℃に加温した20wt%  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液中に1分浸漬した。水洗後70wt%硝酸溶液中に1分浸漬した。その後2号珪酸ソーダ(日本化学(株)製、珪酸分とソーダ分の比率が2.45~2.55:1)の2wt%水溶液を80℃に加温した液の中に30秒浸漬した。水洗乾燥後実施例2と同じ感光性樹脂組成物を乾燥後の層厚が2 $\mu\text{m}$ になるようにホワイラーで塗布し、温度100℃で2分乾燥した。得られた材料に実施例1と同様にして露光し、下

記の現像液で温度30℃で1分現像した。

## 現像液

水酸化ナトリウム	3 g
磷酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	10 g
水	1 l

得られた画像を印刷機に装着して優秀な印刷物を3万枚以上印刷することができた。

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明の金属画像形成材料の一例におけるアルミニウム及び鉄よりなる金属層の層厚と光学濃度(散光による透過濃度)の関係を示すグラフである。

第1図

